

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-119509

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/113

(21)Application number : 03-305247

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1991

(72)Inventor : TOMITA MASAMI
MINAMITANI TOSHIKI
IWAMOTO YASUTAKA
SUGURO YOSHIHIRO
MIYAMOTO SATOSHI

(54) POSITIVELY CHARGEABLE DEVELOPER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positively chargeable toner having satisfactory anti- offsetting property and winding resistance, capable of fixing at a low temp. or at a high speed, ensuring satisfactory dispersibility of a releasing agent in binding resin, hardly causing toner filming and carrier contamination during development, capable of stably imparting satisfactory positive chargeability over a long period of time and forming a high quality image.

CONSTITUTION: This developer consists of a toner and a carrier a silicone resin and the toner contains polyester resin as binding resin, wax having 5 acid value such as deliberated fatty acid type carnauba wax as a releasing agent and a nigrosine dye, a quat. ammonium salt compd., ultramarine having 27ml/100g oil absorption, a triphenylmethane dye or a polymer contg. amino groups as an electrostatic charge controlling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3115063

[Date of registration] 29.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-119509

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
9/087
9/113

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数7(全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-305247

(22)出願日 平成3年(1991)10月24日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 南谷 俊樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用正帯電性現像剤

(57)【要約】

【構成】 トナーとシリコーン樹脂で被覆されたキャリアとからなり、しかも該トナーが結着樹脂としてポリエステル樹脂を、離型剤として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス等のワックスを、並びに帯電制御剤として、ニグロシン系染料、第四級アンモニウム塩化合物、吸油量27ml/100g以下の群青、トリフェニルメタン系染料又はアミノ基含有ポリマーを夫々含有する。

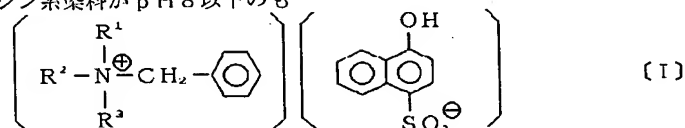
【効果】 (イ) 充分なオフセット性と耐巻き付き性を有し、(ロ) 低温定着が可能なので、高速定着ができ、(ハ) 離型剤の結着樹脂への分散性が良く、従って、現像中トナーフィリングやキャリア汚染が少なく、

(ニ) 長期間に亘って安定して充分な正帯電性を付与できる、などという卓越した利点を有し、長期間安定して高品質の画像を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン樹脂で被覆されたキャリアと、結着樹脂、離型剤及び帯電制御剤を主成分とするトナーとからなる現像剤において、少なくとも前記トナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有し、また離型剤として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス及び／又は酸価10～30の酸化ライスワックスを含有し、更に帯電制御剤としてニグロシン系染料を含有することを特徴とする静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【請求項2】 前記ニグロシン系染料がpH8以下のもの

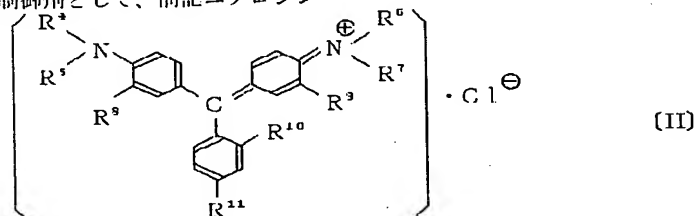


【上式中、 $R^1 \sim R^3$ は C_nH_{2n+1} 基を表わす。但し、 n は1～10の

整数を示す。また、 $R^1 \sim R^3$ は同じであっても異なっても良い。】

【請求項5】 前記帯電制御剤として、前記ニグロシン系染料に代えて、吸油量が27ml/100g以下の群青を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【請求項6】 前記帯電制御剤として、前記ニグロシン



【上式中、 $R^4 \sim R^{11}$ は夫々以下のものを表わす。

$R^4 \sim R^6$: H原子又は C_mH_{2m+1} 基。

R^{10} : H原子又はCl原子。

R^{11} : H原子又は $-N \begin{smallmatrix} R^{12} \\ \diagup \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ 基。

R^{12} 、 R^{13} : H原子、フェニル基又は C_nH_{2n+1} 基。

m : 1～5の整数。

40

【請求項7】 前記帯電制御剤として、前記ニグロシン系染料に代えて、下記一般式【III】で示されるアミノ基含有ポリマーを含有することを特徴とする請求項1記

のである請求項1記載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【請求項3】 前記帯電制御剤として、前記ニグロシン系染料に代えて、第四級アンモニウム塩化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【請求項4】 前記第四級アンモニウム塩化合物が下記一般式【I】で示されるものである請求項3記載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

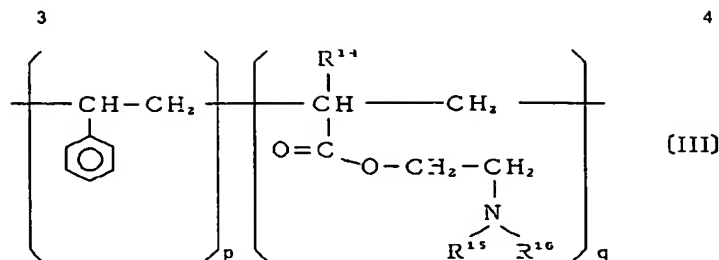
【化1】

系染料に代えて、下記一般式【II】で示されるトリフェニルメタン系染料を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【化2】

載の静電荷像現像用正帯電性現像剤。

【化3】



〔上式中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 、 p 及び q は夫々以下のものを表わす。〕

R^{14} : H原子又は CH_3 基。

R^{15} 、 R^{16} : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 基。

n : 1~10の整数、

p/q : 98/2~50/50。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像（電氣的又は磁氣的潜像）を現像するための乾式現像剤に関し、更に詳しくは、熱ロール定着法において、より低温で充分定着し、更に現像装置内での長期使用によっても帯電特性等の現像剤特性に悪影響を生じない正帯電性現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法、静電印刷法、静電記録法などで形成される静電荷像は、乾式法の場合、一般に結着樹脂及び着色剤を主成分とする乾式トナーで現像後、コピー用紙上に転写、定着される。トナー像の定着法としては種々あるが、熱効率が低いこと及び高速定着が可能であることから、熱ローラ定着方式が広く採用されている。このような熱定着方式で高速定着を行なう場合、トナーには良好な低温定着性（又は定着下限温度が低いこと）が要求され、またこのために結着樹脂としては、低軟化点のものが使用される。しかし、トナー中に低軟化点樹脂を含有させると、定着時にトナー像の一部が熱ローラの表面に付着し、これがコピー用紙上に転移して地汚れを起こす、いわゆるオフセット現象や、コピー用紙が熱ローラ表面に付着して巻き付く、いわゆる巻き付き現象（特に熱ローラ温度が低いときに多い、）が発生し易くなる。

【0003】 そこで、これらの現象を防止する手段として、特開昭51-143333号、同57-148752号、同58-97056号、同60-247250号各公報等では、離型剤として固形シリコンワニス、高級脂肪酸、高級アルコール、各種ワックス等を添加することが提案されている。しかしながら、良好な低温定着性を維持しながら、充分な耐オフセット性及び耐巻き付き性を示す離型剤は、未だ見出されていないというのが

現状である。

【0004】 具体的に言うと、従来の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックスは、耐オフセット性は良好であるが、低温定着性が充分でなく、カルナウバワックス、キャンデリラワックス等の植物性ワックスは、耐オフセット性及び低温定着性は良好であるが、耐巻き付き性が充分でなく、また固形シリコンワニス、固形シリコンオイル、アミドワックス、高級脂肪酸、高級アルコールは、低温定着性は良好であるが、耐オフセット性及び耐巻き付き性が充分でない。しかも、従来の離型剤は、結着樹脂への分散性が悪いと、現像中、離型剤がトナーから遊離して感光体や現像スリーブに付着する、いわゆるフィルミングが多く、またスペントトナーによるキャリア汚染も生じ、長期に亘って安定して良質の画像を形成することは困難であった。

【0005】 一方、低温定着性を維持するために、結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用することが知られている。ただ、ポリエステル樹脂は、樹脂自身の負帯電性が強く、該樹脂を正帯電性トナーに使用することは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 即ち、定着時において、良好な低温定着性を保持しながら、充分な耐オフセット性及び耐巻き付き性を示し、しかも現像時において、フィルミングやキャリア汚染を生ぜず、長期に亘って安定して高品質画像を得ることができるトナーないし現像剤は、未だ見出されていないのが現状である。

【0007】 従って、本発明の目的は、定着時充分な耐オフセット性を有し、定着下限温度が低く、しかも定着ロールへの巻き付きが発生しない静電荷像現像用正帯電性現像剤を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、地汚れやトナー飛散がなく、連続使用時において

も初期画像と同等の忠実度の高い画像が得られ、高速定着に好適な静電荷像現像用正帯電性現像剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用い、且つ特定の離型剤を含有し、しかも特定の帯電制御剤を含有する構成のトナーによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明によれば、シリコーン樹脂で被覆されたキャリアと、結着樹脂、離型剤及び帯電制御剤を主成分とするトナーとからなる現像剤において、少なくとも前記トナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂

を含有し、また離型剤として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス及び／又は酸価10～30の酸化ライスワックスを含有し、更に帯電制御剤として下記(1)～(5)で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする静電荷像現像用正帯電性現像剤が提供される。

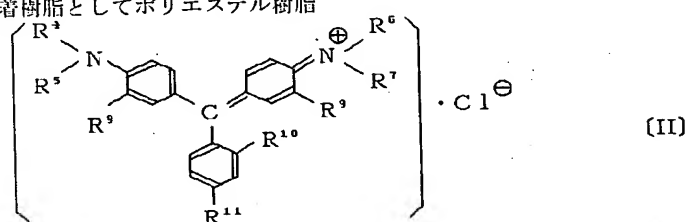
(1) ニグロシン系染料。

(2) 第四級アンモニウム塩化合物。

(3) 吸油量が27ml/100g以下の群青。

(4) 下記一般式〔II〕で示されるトリフェニルメタン系染料。

【化2】



〔上式中、R⁴～R¹¹は夫々以下のものを表わす。

R⁴～R³：H原子又はC_nH_{2n+1}基。

R⁶：H原子又はCl原子。

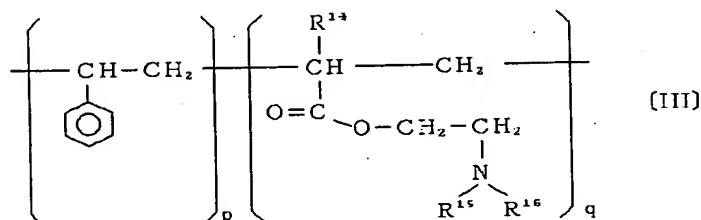
R¹¹：H原子又は—N⁺_{R¹², R¹³}基。

R⁷, R¹²：H原子、フェニル基又はC_nH_{2n+1}基。

m：1～5の整数。

(5) 下記一般式〔III〕で示されるアミノ基含有ポリマー。

【化3】



〔上式中、R¹⁴～R¹⁶、p及びqは夫々以下のものを表わす。

R¹⁴：H原子又はCH₃基。

R¹⁵, R¹⁶：C_nH_{2n+1}基。

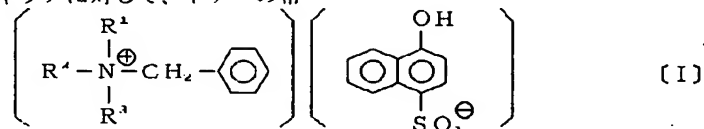
n：1～10の整数。

p/q：98/2～50/50。〕

【0010】本発明の正帯電性現像剤は、トナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂を用い、離型剤として酸価

5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス及び酸化10～30の酸化ライスワックスの少なくとも一種を用い、且つ帯電制御剤として前記(1)～(5)で示される化合物の少なくとも一種を用いるという構成にしたことから、定着時において充分な耐オフセット性と耐巻き付き性を有し、しかも定着下限温度が充分低く、その上彫型剤の結着樹脂への分散性が良好なため、現像時において、トナーフィルミングやキャリア汚染が少なく、しかも安定した正帯電量がトナーに得られ、画像の地肌部へのトナーかぶり等の品質上の異常が防止され、長期間に亘って、安定した高品質の画像を形成できるものとなる。

【0011】乾式二成分系現像剤において、表面エネルギーが低く、表面へのトナー融着を極端に減少させることができることから、シリコーン樹脂で被覆されたキャリアの使用が望まれる。しかし、本発明者らの研究によると、このシリコーン樹脂被覆キャリアに対し、本発明で使用されるトナーのようにポリエステル樹脂バインダーを用いたトナーに、正帯電性を付与できる帯電制御剤は、非常に限られた範囲のものであることが明らかになった。従って、本発明で使用するトナーにおいては、帯電制御剤として前記(1)～(5)で示される化合物が用いられる。これらの帯電制御剤は、使用されるシリコーン樹脂で被覆されたキャリアに対して、トナーの帯



〔上式中、 $R^1 \sim R^3$ は C_nH_{2n+1} 基を表わす。但し、 n は1～10の

整数を示す。また、 $R^1 \sim R^3$ は同じであっても異なっても良い。〕

【0014】(群青) 群青は含イオウ・ナトリウム・アルミノシリケート($Na_6Al_6Si_6O_{24}S_4$)で示される物質である。本発明者らは、トナーの帯電量と群青の吸油量との関係が、図2のようになることを見出した。図2は、トナー中の群青含量が3重量%の場合を示す。従って、本発明においては、吸油量が27ml/100g以下の群青が使用される。

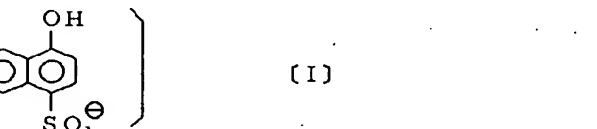
【0015】なお、吸油量は群青の乾燥試料1000gを表面が円滑な石版上にとり、2mlのマイクロビュレットに入れたアルカリ精製したアマニ油を少量ずつ滴下

電量をブローオフ法にて10～30 μ c/gに付与するものである。以下、本発明で使用する帯電制御剤について、詳しく説明する。

【0012】(ニグロシン系染料) ニグロシンは、アニリン、アニリン塩酸塩を塩化鉄の存在下、ニトロベンゼンで160～180℃で酸化して得られる青味黒～黒味の染料である。その正確な構造は不明であるが、トリフェナジンオキサジン、フェナジンアジン及び少量のInduline 6Bの混合物である。本発明者らは、トナーの帯電量とニグロシン系染料のpHとの関係が、図1のようになることを見出した。図1は、トナー中のニグロシン系染料含量が2重量%の場合を示す。ニグロシン系染料としてpH8以下のものを用いることが、帯電量が高く且つ帯電安定性が非常に高くなり、好ましい。なお、ニグロシン系染料のpHは、ニグロシンの酸処理によって調整される。また、pHの測定方法は、JISK 5101-24で示される方法によった。

【0013】(第四級アンモニウム塩化合物) 第四級アンモニウム塩化合物によっても、トナーに充分な正帯電量を付与することができる。この第四級アンモニウム塩化合物としては、特に下記一般式〔I〕で示されるものが好ましい。

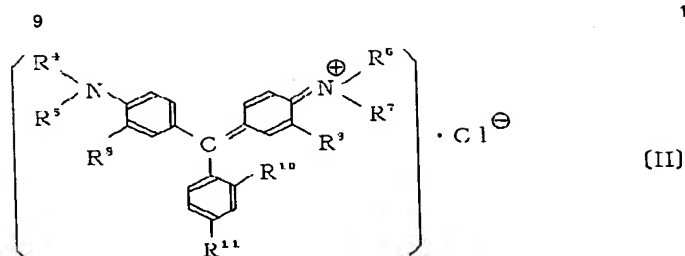
〔化1〕



し、約100gの圧力を加えて15×115mm、厚さ0.5mmステンレス製スパチュラーでよく練り合わせ、試料とアマニ油が1ヶの球状に成型される最低のアマニ油量を読み、群青100gあたりのアマニ油量(ml)に換算することによって求められる。

【0016】(トリフェニルメタン系染料) 下記一般式〔II〕で示されるトリフェニルメタン系染料によっても、トナーに充分な正帯電量を付与することができる。

〔化2〕



〔上式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は夫々以下のものを表わす。〕

$\text{R}^1 \sim \text{R}^9$: H原子又は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 基。

R^{10} : H原子又はCl原子。

R^{11} : H原子又は $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^{12} \\ \text{R}^{13} \end{smallmatrix}$ 基。

R^{12} 、 R^{13} : H原子、フェニル基又は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 基。

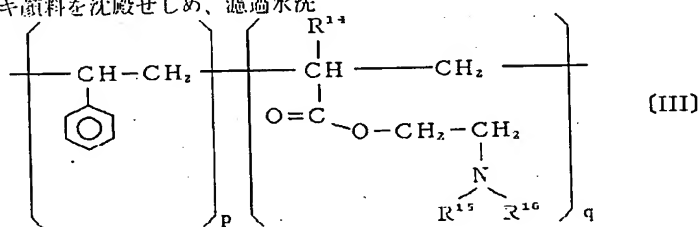
m : 1~5の整数。

【0017】また、上記一般式〔II〕で示されるトリフェニルメタン系染料は、必要に応じてレーキ化して使用しても良い。この場合、レーキ化は公知の方法で行なわれる。即ち、染料の酢酸溶液にリンタングステン酸、リンタングステンモリブデン酸、しゅう酸等のレーキ化剤 20 の水溶液を添加してレーキ顔料を沈殿せしめ、濾過水洗

後、乾燥して粉碎する。

【0018】(アミノ基含有ポリマー) 下記一般式〔III〕で示されるアミノ基含有ポリマーによっても、トナーに充分な正帯量を付与することができる。

【化3】



〔上式中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 、 p 及び q は夫々以下のものを表わす。〕

R^{14} : H原子又は CH_3 基。

R^{15} 、 R^{16} : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 基。

n : 1~10の整数。

p/q : 98/2~50/50。〕

【0019】なお、上記一般式〔III〕で示されるアミノ基含有ポリマーは、窒素気流下で、キシレン等の加熱された重合溶媒中へ、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤と共に、スチレンモノマー及びアミノ基含有のモノマーの混合液を滴下して重合し、減圧して、また重合溶媒及び残存単量体を除去する等の方法で得られる。

【0020】これら帯電制御剤の添加量については、前記ニグロシン系染料、第四級アンモニウム塩化合物、群青及びトリフェニルメタン系染料の場合は、トナー全体の0.5~15重量%、好ましくは1~5重量%である。この範囲よりも少ない場合には、充分な正帯電量を

トナーに付与することができず、逆に多い場合には、現像装置内での連続使用時にトナーの表面から帯電制御剤が脱離し、大きく帯電量が変化する場合がある。また、前記アミノ基含有ポリマーの場合は、トナー全体の5~30重量%、好ましくは10~15重量%である。この範囲よりも少ない場合には、充分な正帯電量をトナーに付与することができず、逆に多い場合には低温定着性が不十分となる場合がある。

【0021】本発明において使用されるシリコーン樹脂で被覆されたキャリアの核体粒子としては、従来より公知のものでよく、例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなど

の合金や化合物；ガラスビーズ等が挙げられる。これら核体粒子の平均粒径は、通常10～1000 μ m、好ましくは30～500 μ mである。なお、シリコン樹脂の使用量は通常キャリア核体粒子に対して1～10重量%である。

【0022】キャリア核体粒子を被覆するためのシリコン樹脂としては、従来より公知のシリコン樹脂が使用される。例えば市販品としては、信越シリコン社製のKR261、KR271、KR272、KR275、KR280、KR282、KR285、KR251、KR155、KR220、KR201、KR204、KR205、KR206、SA-4、ES1001、ES1001N、ES1002T、KR3093や東レシリコン社製のSR2100、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2115、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840等が用いられる。

【0023】シリコン樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面に噴霧法、浸せき法等の手段でシリコン樹脂を塗布すればよい。このシリコン被覆キャリアは、前記したように表面エネルギーが低いため、現像装置内での長期攪拌等による表面へのトナーの融着を、極端に減少することが可能となる。

【0024】本発明で使用するトナーにおいて、結着樹脂としてはポリエステル樹脂を用いるが、中でもビスフェノールジオール型のアルコールと多価カルボン酸を主成分とするモノマーから合成されたポリエステル樹脂が好ましい。このタイプのポリエステル樹脂を用いると、耐塩ビマット性やカラートナーの色材の色を損なうことなく、良好なトナーを得ることができる。もちろん低温での定着性も良好となる。ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを、不活性ガス雰囲気中で180～250℃の温度で縮重合することによって得られる。

【0025】本発明においては、トナー用の離型剤として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス及び／又は酸価10～30の酸化ライスワックスが用いられる。この場合の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは、カルナウバワックスを原料にして遊離脂肪酸を脱離したものであり、このため酸価が5%以下となり、且つ従来のカルナウバワックスより微結晶となり、結着樹脂中での分散粒子径が1 μ m以下となり、分散性が向上する。

【0026】モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、カルナウバワックスと同様に微結晶となり、結着樹脂中での分散粒子径が1 μ m以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスの場合、酸価として特に5～14であることが好ましい。

ポリエステル樹脂（数平均分子量Mn=5000、重量平均分子量

また、酸化ライスワックスは米ぬかワックスを空気酸化したものである。酸価は10～30であることが好ましく、10未満では定着下限温度が上昇し低温定着性が不充分となり、30より大きいとコールドオフセット温度が上昇し、やはり低温定着性が不充分となる。なお、これらのワックスは、単独で用いても組み合わせ用いても良く、トナー全体の1～15重量%、好ましくは2～10重量%含有させることで、良好な結果が得られる。

【0027】また、本発明において、トナーで用いられる着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた顔料及び染料の全てが適用される。具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアルルメタン系染料等の顔料など、従来公知のいかなる顔料をも単独あるいは混合して使用し得る。これらの着色剤の使用量は結着樹脂に対して、通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%である。

【0028】また、本発明においては、トナーに更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。この場合の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物などが挙げられる。

【0029】これらの強磁性体は、平均粒径が0.1～2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～150重量部である。

【0030】なお、本発明で使用するトナーには、必要に応じて添加物を混合することもできる。添加物としては、例えば四フッ化エチレン樹脂、ステアリン酸亜鉛のような滑剤あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化錫等の導電性付与剤等がある。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において示す部はいずれも重量基準である。

【0032】実施例1

Mw=55000、ガラス転移点 $T_g=62^\circ\text{C}$
 脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス (酸価2)
 カーボンブラック (三菱カーボン社製 #44)
 ニグロシン染料 (スピリットブラック SA: pH=4.6 :
 オリエント化学社製)

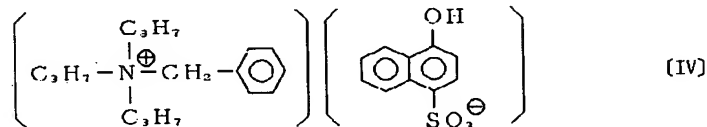
【0033】上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で充分攪拌混合した後、ロールミルで80~110℃の温度で約40分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物を粉碎、分級し、5~20 μm の粒径のトナーを得た。

【0034】このトナー3部に対し、シリコン樹脂 (SR-2411: 東レシリコン社製) を被覆した100~250メッシュのフェライトキャリア97部を、ボールミルで混合し、2成分系現像剤を得た。なお、トナーの帯電量は+20 $\mu\text{C/g}$ であった。

【0035】次に、定着ローラとしてテフロン被覆ローラを具備した普通紙複写機 (リコー社製 FT-4530) に前記現像剤をセットし、熱ローラ温度130℃で連続コピーテストを行なったところ、オフセットや巻き付き現象を生じることなく、初期はもちろん、10万枚

ポリエステル樹脂 (実施例1と同じもの)
 モンタン系エステルワックス (酸価12.0)
 カーボンブラック (三菱カーボン社製 #44)
 下記一般式 [IV] で示される第四級アンモニウム塩化合物

【化4】



【0039】上記組成の混合物を実施例1と同様に、ヘンシェルミキサー中で充分攪拌混合した後、ロールミルで80~100℃の温度で約40分間加熱溶解し、室温まで冷却後、得られた混練物を粉碎分級し、5~20 μm の粒径のトナーを得た。

【0040】このトナー3.5部に対し、シリコン樹脂 (SR-2410: 東レシリコン社製) を被覆した50~250メッシュの酸化鉄粉キャリア96.5部を、ボールミルで混合し、2成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は+18 $\mu\text{C/g}$ であった。

【0041】以下、この現像剤を用いて実施例1と同様に連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表1に示すように良好であった。

【0042】実施例3

実施例1において、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに酸価15の酸化ライスワックスを用い、且つ帯電制御剤をニグロシン染料 (スペシャルブラック E B: pH=7.2: オリエント化学社製) に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、現像剤を得た。

81部

4部

12部

2部

コピー後も良好な画像が得られ、感光体や現像スリーブへのフィルミングもみられなかった。

【0036】また、定着テストとして、ホットオフセット、コールドオフセット、巻き付き発生温度及び定着下限温度を測定したところ、後記表1に示すように良好な結果が得られた。また、10万枚後の現像剤のトナースペントを測定したところ、トナースペントは認められなかった。

【0037】比較例1

実施例1における脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに、低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業社製 660P) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得、連続コピーテストを行なったところ、巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。

【0038】実施例2

85部

3部

9部

3部

【0043】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表1に示すように良好であった。

【0044】比較例2

実施例2において、モンタン系エステルワックスを用いなかったこと以外は、実施例2と同様にして現像剤を作成し、連続コピーテストを行なったところ、耐オフセット性は良好であったが巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。

【0045】比較例3

実施例1におけるポリエステル樹脂の代わりに、スチレンアクリル樹脂 (SBM-73: 三洋化成工業社製) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を作成し、連続コピーテストを行なったところ、定着下限温度が高く定着性が不充分であり、良好な画像は得られなかった。

【0046】実施例4

実施例1において、ポリエステル樹脂の代わりに (数平均分子量=5300、重量平均分子量=51000、ガ

ラス転移点59.5℃)のポリエステル樹脂を用い、且つ酸価4の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。トナーの帯電量は+19.5μc/gであった。

【0047】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表1に示すように良好であった。

【0048】実施例5

実施例4において、カルナウバワックスの代わりに酸価 10

ポリエステル樹脂(数平均分子量=5200、重量平均分子量

=55000、Tg=62℃)

酸化ライスワックス(酸価12.0)

カーボンブラック(三菱カーボン社製#44)

下記一般式(V)で示される第四級アンモニウム塩化合物

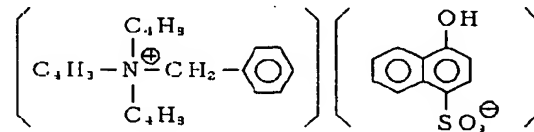
85部

3部

10部

3部

【化5】



【V】

【0051】上記組成の混合物を、実施例1と同様に処理して、5~20μmの粒径のトナーを得た。次に、このトナー3部に対し、シリコン樹脂(SR-241 1:東レシリコン社製)を被覆した100~250メッシュのフェライトキャリア97部を、ボールミルで混合し、2成分系現像剤を得た。なお、トナーの帯電量は19μc/gであった。

【0052】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表1に示すように良好であった。

【0053】比較例4

実施例1における脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに、酸化ポリプロピレン(三洋化成工業社製)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。また、定着性は後記表1に示すように、低温定着性は充分であったが、ホットオフセットが発生し、実用レベルではなかった。

【0054】比較例5

実施例1における帯電制御剤の代わりに、イミダゾール誘導体(PLZ-7001:四国化成工業社製)を3部用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にしてコピ

10のモンタン系エステルワックスを用い、且つ帯電制御剤をニグロシン染料(スピリットブラックSB:pH=2.2:オリエン化学社製)1.5部に代えた以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0049】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表1に示すように良好であった。

【0050】実施例6

一画像を出したところ、画像の地肌部にかぶりが生じ、良好な画像は得られなかった。

【0055】比較例6

実施例1におけるシリコンコートキャリアの代わりに、150~250メッシュの鉄粉キャリア(日本鉄粉社製)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にしてコピー画像を出したところ、初期は良好な画像が得られた。しかし、連続コピーテストを行なったところ、地肌部へのトナーかぶりが生じ、良好な画像は得られなかった。

【0056】実施例7

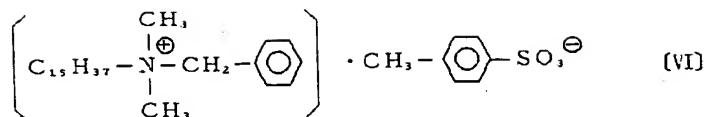
実施例1における帯電制御剤の代わりに、ニグロシン系染料(pH=9.1)3部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にしてコピー画像を出したところ、良好な画像が得られ、連続コピー後も良好な画像が得られた。ただ、初期の帯電量が+17μc/gに対し、10万枚コピー後では、+12μc/gとなり、若干低下する傾向がみられた。

【0057】実施例8

実施例1における帯電制御剤の代わりに、下記一般式(VI)で示される第四級アンモニウム塩化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【化6】

17

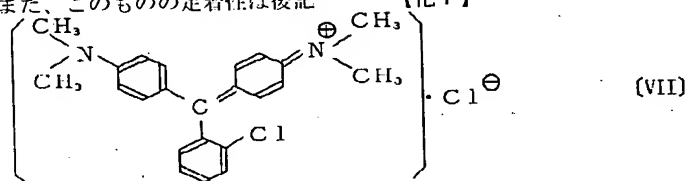


【0058】得られた現像剤を用い、実施例1と同様にしてコピー画像を出したところ、良好な画像が得られ、連続コピー後も良好な画像が得られた。ただ、初期の帯電量が+16 ($\mu\text{c/g}$) に対し、10万枚コピー後では+11 ($\mu\text{c/g}$) となり、若干低下する傾向がみられた。

【0059】実施例9

実施例1において、ニグロシン染料2部の代わりに群青(吸油量23~27 ml/100 g) 3部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして2成分系現像剤を得た。なお、トナーの帯電量は+18 $\mu\text{c/g}$ であった。

【0060】この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記



【0063】以下、この現像剤を用いて実施例1と同様に連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表2に示すように良好であった。

【0064】実施例11

実施例9において、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに酸価15の酸化ライスワックスを用い、且つ帯電制御剤を吸油量20~24 ml/100 gの群青3.5部に代えたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得た。

【0065】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表2に示すように良好であった。

【0066】比較例8

実施例10において、モンタン系エステルワックスを用いなかったこと以外は、実施例10と同様にして現像剤を作製し、連続コピーテストを行なったところ、耐オフセット性は良好であったが巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。

【0067】比較例9

実施例9におけるポリエステル樹脂の代わりに、スチレンアクリル樹脂(SBM-73; 三洋化成工業社製)を

18

表2に示すように良好であった。

【0061】比較例7

実施例9における脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業社製660P)を用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得、連続コピーテストを行なったところ、巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。

【0062】実施例10

実施例2において、第四級アンモニウム塩の代わりに、下記一般式[VII]で示されるトリフェニルメタン系染料を用いたこと以外は、実施例2と同様にして2成分系現像剤を得た。なお、トナーの帯電量は+17 $\mu\text{c/g}$ であった。

【化7】

用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を作製し、連続コピーテストを行なったところ、定着下限温度が高く定着性が不十分であり、良好な画像は得られなかった。

【0068】実施例12

実施例9において、前記ポリエステル樹脂の代わりに、数平均分子量=5300、重量平均分子量=51000、ガラス転移点59.5℃のポリエステル樹脂を用い、且つ酸価4の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得た。トナーの帯電量は+17.5 $\mu\text{c/g}$ であった。

【0069】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表2に示すように良好であった。

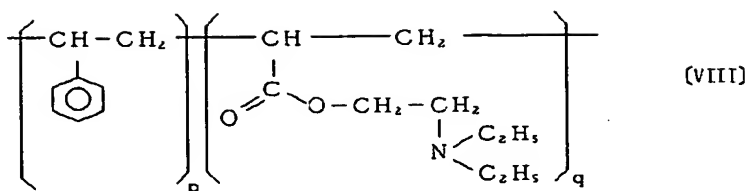
【0070】実施例13

実施例12において、カルナウバワックスの代わりに酸価10のモンタン系エステルワックスを用い、且つ帯電制御剤を下記一般式[VIII]で示されるアミノ基含有ポリマーに代えたこと以外は、実施例12と同様にして現像剤を得た。

【化8】

19

20

(但し、 $p/q=90/10$)

【0071】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性

ポリエステル樹脂（数平均分子量=5200、重量平均分子量

=55000、 $T_g=62^\circ\text{C}$ ）

酸化ライスワックス（酸価12）

カーボンブラック（三菱カーボン社製）

下記一般式〔IX〕で示されるアミノ基含有ポリマー化合物

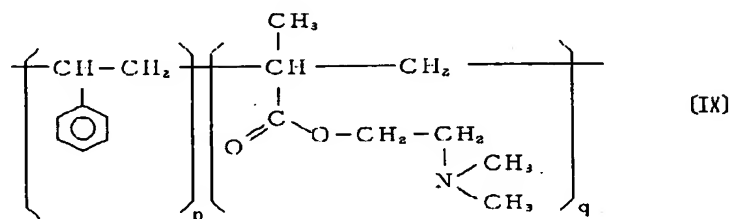
69部

4部

12部

15部

【化9】

(但し、 $p/q=95/5$)

【0073】上記組成の混合物を、実施例1と同様に処理して現像剤を得た。なお、トナーの帯電量は $+18\mu\text{c/g}$ であった。

【0074】次に、この現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。また、このものの定着性は後記表2に示すように良好であった。

【0075】比較例10

実施例9における脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの代わりに、酸化ポリプロピレン（三洋化成工業社製）を用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピーテストを行なったところ、巻き付き現象が発生し、良好な画像は得られなかった。また、定着性は後記表2に示すように低温定着性は充分であったが、ホット

オフセットが発生し、実用レベルではなかった。

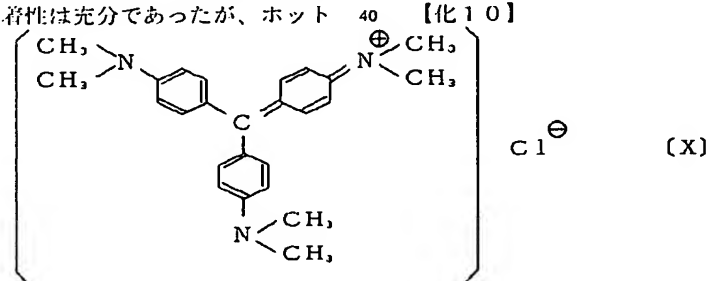
【0076】比較例11

実施例9におけるシリコンキャリアの代わりに、150~250メッシュの鉄粉キャリア（日本鉄粉社製）を用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を用い、実施例1と同様にして連続コピー画像を出したところ、初期は良好な画像が得られた。しかし、連続コピーテストを行なったところ、地肌部へのトナーかぶりが生じ、良好な画像は得られなかった。

【0077】実施例15

実施例9における帯電制御剤の代わりに、下記一般式〔X〕で示されるトリフェニルメタン系染料を用いたこと以外は、実施例9と同様にして現像剤を得た。

【化10】



【0078】得られた現像剤を用い、実施例1と同様にしてコピー画像を出したところ、良好な画像が得られ、

連続コピー後も良好な画像が得られた。また、初期の帯電量が $+17\mu\text{c/g}$ であり、定着性は後記表2に示す

ように良好であった。

【0079】以上の結果について、表1及び表2にまとめて示す。なお、各項目の測定方法は次の通りである。

【0080】(1) オフセット発生温度

コピー紙上に転写されたトナー画像を、前記テフロン被覆ローラでローラの加熱温度を順次上昇させながら、ローラのニップ幅4mm及び線速250mm/secの条件で定着する操作を繰り返して、地汚れが発生する温度を求め、このときの最低温度をコールドオフセット発生温度とし、また最高温度をホットオフセット発生温度とする。

【0081】(2) 巻き付き発生温度

いわゆるベタ黒の原稿を用いて、コピー用紙のほぼ全面にトナーを転写せしめ、これをローラの加熱温度を順次

低下させるほかは、オフセット発生温度の測定の場合と同様に定着させる操作を繰り返し、ローラにこのコピー用紙が巻き付いた時の温度を求める。

【0082】(3) 定着下限温度

オフセット発生温度の測定の場合と同様にして定着を行ない、クロックメーターによるトナー定着率が70%に達したときの温度を求める。

【0083】(評価基準)

◎…非常に良好

○…良好

×…不良

【0084】

【表1】

	ホットオフ セット発生 温度(℃)	コールドオ フセット発 生温度(℃)	巻き付き 発生温度 (℃)	定着下 限温度 (℃)	帯電量 ($\mu\text{c/g}$) 初期/10万枚	評 価
実施例1	230以上	130	125	130	20/19	◎
実施例2	230以上	130	125	135	18/17	◎
実施例3	230以上	125	125	130	19/18	◎
実施例4	230以上	130	125	130	19.5/18	◎
実施例5	230以上	125	120	130	21/20	◎
実施例6	230以上	130	125	130	19/18	◎
実施例7	230以上	130	125	130	17/12	○
実施例8	230以上	130	125	130	16/11	○
比較例1	230以上	150	155	140	15/-	×
比較例2	230以上	160	165	165	16/-	×
比較例3	230以上	145	150	155	16/-	×
比較例4	230以上	140	155	130	16/-	×
比較例5	230以上	130	125	130	7/-	×
比較例6	230以上	130	125	130	16/5	×

【0085】

【表2】

	ホットオフ セット発生 温度 (°C)	コールドオフ セット発生 温度 (°C)	巻き付き 発生温度 (°C)	定着下 限温度 (°C)	帯電量 ($\mu\text{c/g}$) 初期/10万枚	評 価
実施例9	230以上	130	125	130	18/17	◎
実施例10	230以上	130	125	135	17/17	◎
実施例11	230以上	125	125	130	19/18	◎
実施例12	230以上	130	125	130	17.5/16.5	◎
実施例13	230以上	125	120	130	16/15	◎
実施例14	230以上	130	125	130	18/16	◎
実施例15	230以上	130	125	130	17/16	◎
比較例7	230以上	150	155	140	15/-	×
比較例8	230以上	160	165	165	16/-	×
比較例9	230以上	145	150	155	16/-	×
比較例10	230以上	140	155	130	16/-	×
比較例11	230以上	130	125	130	16/5	×

【0086】

【発明の効果】本発明の正帯電性現像剤は、シリコーン樹脂で被覆されたキャリアと、結着樹脂、離型剤及び帯電制御剤を主成分とするトナーとからなり、しかも該トナーが結着樹脂としてポリエステル樹脂を、離型剤として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタンエステル系ワックス及び/又は酸価10~30の酸化ライスワックスを、並びに帯電制御剤として、ニグロシン系染料、第四級アンモニウム塩化合物、吸油量27ml/100g以下の群青、トリフェニルメタン系染料及びアミノ基含有ポリマーの少なくとも一種を含有するという構成にしたことから、(イ) 充分なオフセット性と耐巻き付き性を有する、(ロ) 低温定着が可能なの

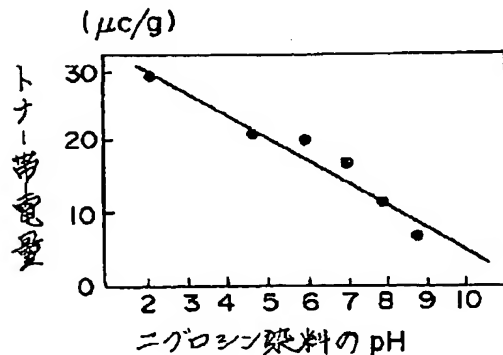
20 で、高速定着ができる、(ハ) 離型剤の結着樹脂への分散性が良く、従って、現像中感光体や現像スリーブへのトナーフィルミングが少なく、スペントトナーによるキャリア汚染もない、(ニ) 長期間に亘って安定して充分な正帯電性を付与できる、などという卓越した利点を有し、長期間安定して高品質の画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

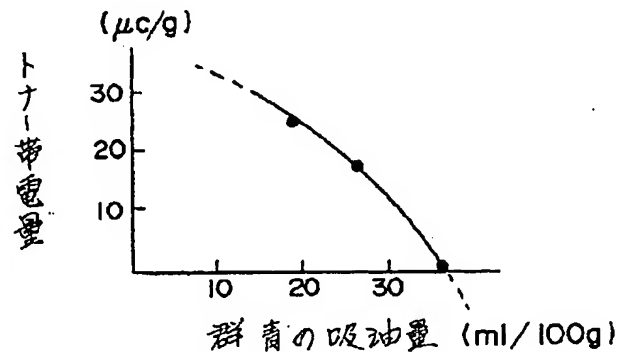
【図1】トナーの帯電量とニグロシン系染料のpHとの関係を示すグラフである。

30 【図2】トナーの帯電量と群青の吸油量との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/10

3 5 2

(72) 発明者 勝呂 嘉博

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 宮元 聡

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内